

## 水中对硫磷及其氧化代谢物——对氧磷的气相色谱分析

刘 淑 芬

(中国科学院环境化学研究所)

对硫磷是一种毒性大、持留期较长的有机磷农药。在强氧化剂或氧化酶的作用下能氧化产生一种毒性更强的农药——对氧磷,因此被对硫磷污染的水中,往往同时有对氧磷存在,直接危害生物和人体健康。建立同时测定对硫磷和对氧磷的方法是非常重要的,以便给环境评价和环境治理提供可靠的数据。

水中对硫磷的残留分析方法国内外报道很多,较成熟。但对氧磷的研究较少,目前,同时测定这两种农药的方法国内未见报道,本文建立了这种方法,用溶剂直接提取环境水样中的农药,不经净化,浓缩后用带火焰光度检测器的气相色谱直接分析。方法简单、快速、灵敏。检测下限对硫磷为 0.2ppb,对氧磷为 2 ppb 方法适用于一般环境水的检测。

### 实 验 部 分

#### 一、仪器

带火焰光度检测器的气相色谱仪; K-D 浓缩器; 康式电动振荡机; 各种玻璃器皿。

#### 二、试剂

对硫磷, 对氧磷的色谱纯的标准样品; 氯化钠, 无水硫酸钠, 盐酸, 三氯甲烷等(均为分析纯)。载体 Gas-ChromQ (80—100目); 色谱固定液: OV-210, DEGS, OV-101, OV-17。

#### 三、实验步骤

##### 1. 水样处理

取环境水样过滤去泥沙, 量取 200ml 的滤液于 250ml 的磨口锥形瓶中, 用 1:1 的盐

酸(体积比)调  $\text{pH} = 3$ , 加 5g 氯化钠, 溶解后置于 250ml 的分液漏斗中, 再加 10ml 三氯甲烷后放康式振荡机上振 10min, 静置 30 min 分层, 放有机层于 150 ml 的磨口锥形瓶中, 再用 10ml 的三氯甲烷提取一次, 合并两次的提取液, 加少许无水硫酸钠。然后将提取液置于 K-D 浓缩器中浓缩至少于 1ml, 并用三氯甲烷定溶至 1 ml, 加微量的无水硫酸钠干燥, 置于冰箱中保存备色谱分析。

#### 2. 色谱分析

##### (1) 色谱条件

色谱柱为内径 2mm, 长 1.5m 玻璃柱; 载体 Gas-ChromQ(80 目—100 目), 涂 5% OV-210, 用前在 200℃ 老化 24 h 以上。柱温 200℃; 进样口温度 225℃; 检测器的温度 250℃。气体流量为  $\text{N}_2 = 100\text{ml/min}$ ;  $\text{O}_2 = 8\text{ml/min}$ ;  $\text{H}_2 = 250\text{ml/min}$ 。检测器为火焰光度检测器。衰减 1/32, 纸速 5mm/min。

##### (2) 定性分析

本方法采用与标准样品对照保留时间来定性。在上述的色谱条件下两种农药的保留时间对硫磷为 4min21s, 对氧磷为 5min39s。必要时用一根 5% DEGS 柱辅助定性。

##### (3) 定量计算

本方法采用单点外标法定量, 计算公式如下:

$$c = \frac{H_{\text{样}}}{H_{\text{标}}} \times c_{\text{标}} \times A \times w$$

式中  $c$  为样品中农药的含量  $\mu\text{g/l}$ ;  $H_{\text{样}}$  为样品提取浓缩液的峰高 mm;  $H_{\text{标}}$  为同样进样量标准样品的峰高 mm;  $c_{\text{标}}$  为标准样品的浓

度  $\mu\text{g/ml}$ ;  $A$  为常数, 取样量是 200ml,  $A=5$ 、  
取样量为 1000ml  $A=1$ ,  $w$  为方法的回收率。

## 结 果 与 讨 论

一、对硫磷与对氧磷是结构相似, 极性相近, 毒性差异较大的两种农药。选择最佳的色谱分离条件是本研究方法的关键, 本文对四种极性不同的色谱柱进行对比选择, 结果见表 1。表 1 中柱 I 是涂 5% OV-101, II 为 5% DEGS, 柱 III 为 3.5% OV-210/1.5% OV-17, 柱 IV 是涂 5% OV-210, 其他色谱条件相同。

表 1 两种农药在不同柱子上保留值

| 柱子  | 保留值<br>农药 | 保留时间  |       | 相对保留时间 |      |
|-----|-----------|-------|-------|--------|------|
|     |           | 对硫磷   | 对氧磷   | 对硫磷    | 对氧磷  |
| I   |           | 1'39" | 1'24" | 1      | 0.85 |
| II  |           | 6'56" | 8'49" | 1      | 1.27 |
| III |           | 4'15" | 4'20" | 1      | 1.02 |
| IV  |           | 4'21" | 5'39" | 1      | 1.35 |

从表 1 看, 分离度较好是柱 II 和柱 IV, 但柱 IV 的绝对保留时间较短, 分析速度较快, 选柱 IV 为最佳柱子。

在柱 IV 上两种农药的典型色谱图见图 1; 其色谱条件如同实验步骤中 2(1)。

二、从各种环境水样中提取农药, 溶剂的选择是实验研究的另一关键。从水中提取

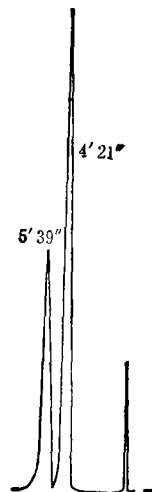


图 1 对硫磷, 对氧磷分离图

2 $\mu\text{l}$  混合标准样品(对硫磷 0.033 $\mu\text{g/ml}$ , 对氧磷 0.1 $\mu\text{g/ml}$ )

对硫磷方法成熟不再详述, 本文选择不同溶剂提取对氧磷, 结果见表 2

表 2 不同溶剂对氧磷的提取率

| 溶 剂  | 提取率(%) | 添加浓度(ppm) |
|------|--------|-----------|
| 二氯甲烷 | 101    | 0.1       |
| 三氯甲烷 | 103    | 0.1       |
| 苯    | 74     | 0.1       |

由表 2 看出, 对这两种极性农药来说, 选择极性溶剂提取率较高。因为二氯甲烷更容易挥发, 给准确定量带来困难, 因此选三氯甲烷更合适。而对硫磷用三氯甲烷提取也有较高的提取率, 最后选用三氯甲烷为两种农药的提

表 3 对硫磷和对氧磷的回收率

|       |           |                 |                  |                  |                  |
|-------|-----------|-----------------|------------------|------------------|------------------|
| 对 硫 磷 | 添加浓度(ppm) | 0.02            | 0.01             | 0.002            |                  |
|       | 回收率(%)    | 99 <sup>a</sup> | 110 <sup>b</sup> | 97 <sup>b</sup>  |                  |
| 对 氧 磷 | 添加浓度(ppm) | 0.5             | 0.1              | 0.04             | 0.02             |
|       | 回收率(%)    | 98 <sup>c</sup> | 97 <sup>a</sup>  | 105 <sup>d</sup> | 102 <sup>e</sup> |

表 4 对硫磷和对氧磷的变更系数

| 次数<br>回收率<br>农药 | 1   | 2  | 3   | 4  | 5   | 6  | 7  | 8   | 9   | 10 | 11 | 平均值 | 变更系数% |
|-----------------|-----|----|-----|----|-----|----|----|-----|-----|----|----|-----|-------|
| 对硫磷*            | 102 | 98 | 101 | 95 | 103 | 95 | 98 | 97  | 102 | 97 | 96 | 99  | 3.0   |
| 对氧磷**           | 100 | 97 | 105 | 92 | 93  | 93 | 97 | 100 | 100 | 92 | 97 | 97  | 4.3   |

取溶剂。从理论上苯也应有较高的提取率,本实验的结果偏低是因为采用分液漏斗法,苯在上层,分离时损失大而造成的。

### 三、方法的准确度和精密度

1. 方法的准确度用添加回收率表示(即用自来水添加已知浓度的农药,测回收率)结果见表 3。表 3 中 a 为十次平均值; b 是三次平均值; c 是四次平均值; d 为一次测量值; e 为二次平均值。

由表 3 看出方法的准确度在添加浓度的范围内是令人满意的。

2. 方法的精密度是用 11 次添加回收率的变更系数表示,结果见表 4。表 4 中\*添加浓度为 0.02ppm;\*\*添加浓度 0.1ppm。

由表 4 看,对硫磷变更系数为 3.0%,对氧磷为 4.3%,结果是令人满意的。

### 四、几点说明

1. 本文实验取样量 200 ml 适用于排污河水若测地表水,地下水取样量应为 1000ml,其他药量相应增加。

2. 本文方法既适用于同时测两种农药,也适用于测其中某一种农药,方法的准确度和精密度不变。

3. 水样保存要严格,现场取样应立即酸化,一星期之内必须提取,最长在半月之内测定,否则会影响定量结果。

### 参 考 文 献

- [1] 刘淑芬等,环境科学,3(6),32(1982).
- [2] Chau, Alfred S. Y. et al., *Analysis of Pesticides in Water*, Vol. 2, p. 84, CRC Press Inc., 1982.
- [3] Spencer, W. F., *Bull. Environ. Contam. Toxicol.*, 14, 265(1975).
- [4] Repley, B. D., *JAOAC*, 57, 1033(1975).

## 比较国产 CAD-40 树脂与 XAD-2 树脂吸附有机物的回收率

田俊峰 赵凤兰 郑其岚 苏堤 阮丽荣 徐友梅

(河南医科大学微生物教研室)

测定饮水或废水中的有机物及致突变物,是饮水卫生和环境保护重要的工作。但是这些物质含量极少,直接分析很困难,因此测定前要对样品进行浓缩和分离。

近年来国外应用 XAD-2、XAD-4 等大网状树脂作吸附剂,对河水、井水、海水中的

有机物以及人尿中致突变物进行了富集<sup>[1,2]</sup>,发现该类树脂对醇类、醛类、酸类、酚类、醚类、烷基类、卤化物、氮化物等均有较好的吸附作用<sup>[3]</sup>,而且操作简便,价格便宜,可反复使用,是一种较好的吸附剂。

目前 XAD-2 树脂均依赖进口。本文